

利用同一化学流程分析地质样品中的铂族元素 含量和铼-钌同位素组成

李 杰¹, 钟立峰², 涂湘林¹, 胡光黔¹, 孙彦敏¹,
梁细荣¹, 许继峰^{1*}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 南海海洋研究所, 广东 广州 510301)

摘 要: 报道了利用一次溶样和同一化学流程分离富集地质样品中铂族元素(Pt、Pd、Os、Ir 和 Ru)和 Re 的方法。该化学流程包括以下几个步骤: (1) Carius 管溶样法分解岩石样品中富集铂族元素的矿物; (2) 四氯化碳萃取法分离出 Os; (3) 微蒸馏法进一步纯化 Os; (4) 阳离子交换树脂法将铂族元素(Pt、Pd、Ir 和 Ru)以及 Re 与主要的基体阳离子分离; (5) 利用“钼试剂”螯合树脂将干扰元素(Zr、Hf、Mo 和 W 等)分离。铂族元素(Pt、Pd、Ir 和 Ru)以及 Re 的含量采用同位素稀释-电感耦合等离子体质谱法(ID-ICPMS)测定, Os 含量和同位素组成利用同位素稀释-热电离质谱(ID-TIMS)测定。对国际岩石标准橄榄岩(WPR-1)和玄武岩(BHVO-2)的重复分析测定结果表明, 测定结果与参考值吻合。

关键词: 铂族元素; 铼-钌同位素; 阳离子交换树脂; “钼试剂”螯合树脂; 热电离质谱; 电感耦合等离子体质谱

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)04-0372-09

Platinum group elements and Re-Os isotope analyses for geological samples using a single digestion procedure

LI Jie¹, ZHONG Li-feng², TU Xiang-lin¹, HU Guang-qian¹, SUN Yan-min¹,
LIANG Xi-rong¹ and XU Ji-feng^{1*}

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

Abstract: Here we report a chemical procedure for separating platinum group elements (PGEs, Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re using a single sample digestion. The procedure consists of the following five steps: (1) sample dissolution via Carius tube technique; (2) separation of Os from the PGEs and Re and other matrix elements using CCl₄ solvent extraction; (3) purification of Os using micro-distillation method; (4) separation of PGEs and Re from other matrix elements on cation exchange resin; (5) the interference elements, such as Zr, Hf, Mo and W, were separated from the PGEs and Re fraction solution by “BPHA” chelated resin. The concentrations of PGEs (Pt, Pd, Ru and Ir) and Re were determined by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICPMS); the abundance and isotopic composition of Os were measured using isotope dilution-negative thermal ionization mass spectrometry (ID-NTIMS). The analytical results of PGEs and Re-Os isotopic system for international rock reference materials show good agreement with previous reported data.

Key words: PGEs; Re-Os isotope; cation exchange resin; “BPHA” chelated resin; NTIMS; ICP-MS

收稿日期(Received): 2010-12-02; 改回日期(Revised): 2011-03-01; 接受日期(Accepted): 2011-04-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(40903007, 40806049); 广东省自然科学基金(9151064004000010)

作者简介: 李杰(1977-), 男, 博士、高级工程师, 主要从事元素与同位素分析方法及应用研究。E-mail: jieli@gig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): XU Ji-feng, E-mail: jifengxu@gig.ac.cn, Tel: +86-20-85290039

0 引言

铂族元素(platinum group elements, PGEs), 系指钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铂(Pt)和铱(Ir)这6个元素。铼(Re)不属于PGEs, 但是它具有一些和PGEs相似的地球化学性质, 比如亲铁性, 因此这些元素也被合称为强亲铁性元素(highly siderophile elements, HSE)。PGEs同稀土元素一样成为研究岩浆成因、地幔组成以及核-幔作用和壳-幔相互作用的一种手段^[1-5]。在这些元素中, Os比较特殊, 因为有两个放射性同位素体系与该元素有关: ^{187}Re - ^{187}Os 和 ^{190}Pt - ^{186}Os 同位素体系, 其中 ^{187}Os 是由 ^{187}Re 通过 β 衰变生成, 半衰期约为42 Ga ($\lambda = 1.666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$); ^{186}Os 是由 ^{190}Pt 通过 α 衰变生成, 半衰期约为489 Ga ($\lambda = 1.417 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$)^[6-8]。这两个同位素体系能够提供地质作用过程发生的时间及地球化学过程的有用信息^[9]。

目前对地质样品中PGEs和Re-Os同位素分析技术已经较为成熟, 但现有方法通常是同一件样品称取两份, 并分别进行化学分离, 测定PGEs含量和Re-Os同位素组成^[10-22]。存在的问题是: (1) 增加了样品的使用量(特别是对于珍贵的陨石样品和难以提取或分离的单矿物或矿石等); (2) 增加了化学分离流程和分析时间; (3) 由于PGEs和Re-Os在地球岩石中的含量非常低(pg/g~ng/g级别), 同个研究样品的不同批次样品很可能存在含量和同位素组成的不均一性(“块金效应”)^[23], 导致两次分析获得的PGEs含量和Re-Os同位素组成结果可能不是代表同一份样品的。这些问题制约着PGEs和Re-Os同位素作为地球化学研究手段的联合应用。

本文报道了对同一份样品利用同一化学分离流程将PGEs和Re-Os同位素进行分离富集和纯化的方法。该方法是在已建立的Re-Os同位素化学分离方法基础上的^[19], 结合阳离子交换树脂法对PGEs+Re进行分离富集, 然后采用“钽试剂”螯合树脂以分离Zr、Hf、Mo和W等干扰元素, 最后采用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法(ID-ICPMS)测定Pt、Pd、Ru、Ir和Re的含量, 以及利用同位素稀释热电离质谱法(ID-TIMS)测定Os含量及同位素组成。通过一次溶样可以测定PGEs元素含量和Re-Os同位素组成, 该方法对基性和超基性岩石国际标样测定结果稳定可靠。

1 主要试剂和仪器

1.1 测量仪器

Os同位素的测定利用中国科学院广州地球化学研究所新购进的Triton型热电离质谱仪(美国Thermo-Fisher仪器公司)完成, 该仪器装配有微量气体控制阀, 配备9个法拉第杯(Faraday Cup)、4个离子计数器(Ion Counting)和1个二次电子倍增器(SEM)并带有强峰拖尾干扰过滤器(RPQ)。

PGEs(Pt、Pd、Ru和Ir)和Re的含量利用中国科学院广州地球化学研究所Elan 6000型电感耦合等离子体质谱仪(美国Perkin-Elmer)完成, 本实验采用自吸式微量玻璃雾化器(MicoMist), 0.1 mol/L的HCl溶液的PGEs和Re的仪器背景值通常小于80计数。

1.2 主要试剂

1.2.1 酸及试剂

HCl在超净室经由优级纯HCl等温吸收纯化得到; HNO₃在超净室由优级纯HNO₃经石英蒸馏器亚沸蒸馏得到; HF和HBr在超净室由分析纯HF和HBr经Teflon对瓶亚沸蒸馏得到。实验用水由Milli-Q高纯水发生器制得(>18 M Ω ·cm)。CCl₄和CHCl₃(氯仿)是色谱纯试剂(天津科密欧试剂厂)。

热电离质谱测定Os所用超高纯助发剂Ba(NO₃)₂(美国SPEX公司), Ba的浓度为10000 $\mu\text{g/g}$ 。

氧化剂为8%的CrO₃硫酸溶液, H₂SO₄(分析纯)的浓度为4 mol/L, 在通氮气120 °C加热120 min条件下除去Os杂质。

N-苯甲酰基苯基羟胺又称“钽试剂”(名称缩写为: BPHA), 分析纯(上海晶纯试剂公司)。

1.2.2 稀释剂及标准溶液

铂族同位素稀释剂: ^{99}Ru 、 ^{105}Pd 、 ^{185}Re 、 ^{190}Os 、 ^{191}Ir 和 ^{194}Pt 稀释剂(Oak Ridge National Laboratory, USA)。根据所研究的岩石类型, 配制了两种PGEs混合稀释剂: 混合稀释剂A和B。混合稀释剂A(^{190}Os : ^{191}Ir : ^{99}Ru : ^{105}Pd : ^{194}Pt 浓度比为1:1:1:1:1)主要用于地幔橄榄岩等超基性岩石; 混合稀释剂B(^{190}Os : ^{191}Ir : ^{99}Ru : ^{105}Pd : ^{194}Pt 浓度比为1:1:1:2:2)主要适用在玄武岩等基性岩石。

Os标准溶液(Johnson-Matthey Chemicals ICP

standard solution), 浓度为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

贵金属元素标准溶液(Pt、Pd、Rh、Os、Ir、Ru、Re、Au), 浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 。

1.2.3 树脂

阳离子交换树脂: AG 50W X 8 (200~400 目, Bio-Rad Inc., USA)

甲基丙烯酸酯交联树脂 Amberchrom CG-71 (50~100 目, Supelco Inc., USA)。

1.3 BPHA 螯合树脂的制备

称取 5 g BPHA 溶解在 50 mL 的氯仿中, 在烧杯中将其与 50 mL 的甲基丙烯酸酯交联树脂 Amberchrom CG-71 混合, 在红外灯下不断搅拌, 使氯仿完全挥发(注意: 氯仿有毒性, 一定要在通风橱中操作), 这样 BPHA 就负载在 Amberchrom CG-71 树脂上, 制备成 BPHA 螯合树脂。每次使用后将清洗的 BPHA 螯合树脂转入 BPHA 浓度为 0.1% 的乙醇溶液中, 补充使用过程中损失的 BPHA 螯合剂。

1.4 实验装置

阳离子交换分离柱采用自制的石英玻璃柱, 柱内径为 2.0 cm, 长度为 20 cm, 树脂高度 20 cm, 上部为 30 mL 的储液器。将 AG 50W X 8 树脂填入交换柱中, 用 90 mL 6 mol/L 的 HCl 溶液清洗树脂, 然后用 120 mL 0.5 mol/L 的 HCl 溶液平衡。此阳离子交换柱用于分离富集 PGEs 和 Re。

BPHA 螯合分离柱采用 Poly-Prep 型聚丙烯柱 (0.8×4 cm) (Bio-Rad Inc., USA), 将制备好的 BPHA 螯合树脂填入柱中, 分别用 10 mL 5 mol/L 的 HF 和 10 mL Mili-Q 水清洗树脂, 然后用 5 mL 3 mol/L 的 HCl 溶液平衡。此分离柱用于分离 Zr、Hf、Mo 和 W 等干扰元素。

Carius 管用 $\phi = 50\%$ 王水煮沸 6 h, 然后用高纯水煮沸 10 h, 再用高纯水充分清洗, 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 烘干, 备用。

2 实验方法

2.1 化学分离流程

样品用 Carius 管法进行分解后^[24], 先用四氯化碳溶剂萃取技术将样品中的 Os 提取出来^[12], PGEs (Ir、Ru、Pt、Pd) 和 Re 再用阳离子交换树脂进行分离富集, 最后用 BPHA 螯合树脂将干扰元素

(Zr、Hf、Mo 和 W) 分离, 详细步骤如下。

准确称取 0.5~3.0 g 样品于 Carius 管中, 加入适量的 ^{99}Ru 、 ^{105}Pd 、 ^{194}Pt 、 ^{191}Ir 、 ^{185}Re 和 ^{190}Os 稀释剂, 在冷冻的条件下分别加入 3 mL 浓 HCl 和 9 mL 浓 HNO_3 , 利用煤气和氧气火焰将管口封闭。将封闭的 Carius 管放入不锈钢套管中, 然后放入电热烘箱中于 240 $^{\circ}\text{C}$ 加热 24~48 h。分解并冷却后, 将 Carius 管取出, 放入液氮中冷冻, 打开 Carius 管, 将样品溶液完全转移至 15 mL 离心管中并离心。将上部清液转移至 30 mL PFA 瓶中, 用 4 mL 的冰冷的 CCl_4 萃取 3 遍, OsO_4 被萃取进 CCl_4 , 其他 PGEs 和 Re 保留在原来的逆王水中。在 CCl_4 中加入 4 mL HBr, 此时 OsO_4 与 HBr 完全反应, 使 OsO_4 被还原成 OsBr_6^{2-} , 反萃取至 HBr 相, 分离出该相, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热蒸干。将上步分离后的 Os 用微蒸馏法进行纯化, 具体步骤可参见文献^[19]。纯化后的 Os 样品可用于 N-TIMS 测定。

将 CCl_4 萃取后的含其他 PGEs (Pt、Pd、Ru 和 Ir) 和 Re 的溶液在 145 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干, 用 1 mL 6 mol/L 的 HCl 和 1 mL 无水乙醇溶解残渣, 蒸干, 再加 1 mL 6 mol/L 的 HCl 蒸干。用 5 mL 1 mol/L 的 HCl 溶解残渣, 离心, 用 0.45 μm 的针筒滤膜过滤后用水定容到 10 mL。将此溶液通过阳离子交换柱, 分离主要的基体阳离子元素, 用 30 mL 0.5 mol/L 的 HCl 淋洗交换柱, 洗脱溶液在 120 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发近干。再用 1 mL 3 mol/L 的 HCl 完全溶解, 将此溶液通过 BPHA 螯合树脂分离柱, 干扰元素如 Zr、Hf、Mo 和 W 等被吸附在树脂上, 而 PGEs 和 Re 则不被吸附, 用另外 5 mL 3 mol/L 的 HCl 淋洗树脂, 接收上述 6 mL 洗脱液(包括上样的 1 mL), 在低温下蒸近干, 最后用 3.5 mL 0.1 mol/L 的 HCl 溶解, 该溶液直接可以用于 ICP-MS 测定。

2.2 负离子热电离质谱(N-TIMS)测定 Os 同位素

N-TIMS 是目前 Re-Os 同位素测定最常用和最成功的方法^[25-27]。将纯化后的 Os 样品和助发剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 点在高纯 Pt 带上, 为了降低金属 Pt 灯丝上 Os 空白, 先将 Pt 灯丝在空气中烧至亮红约 3 min。另外为了防止样品和助发剂在 Pt 灯丝带表面扩散, 可以用塑料毛细管在 Pt 灯丝中心区域轻轻划两道, 将待测样品涂在该划定的涂样区中。Os 同位素比值如 $^{190}\text{Os}/^{192}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 是以 $^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-/^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 和 $^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-/^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$ 负离子形态被测定, 为了提高 OsO_3^- 负离子的产率, 可以通过微量气体控制阀输入高纯氧气到离子源内。

对于 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 信号大于 100 mV 以上的样品, 可以采用法拉第杯接收器测定, 检测器的定位分布为: $\text{L3} = ^{184}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{L2} = ^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$, $\text{L1} = ^{186}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{Ax} = ^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{H1} = ^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{H2} = ^{189}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{H3} = ^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_3$, $\text{H4} = ^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 。其中 L2 接收 $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 的信号, 用于监测并校正 $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ 对 $^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 的同质异位素干扰。对于 Os 含量低的样品(pg 级), 可以采用离子计数器测定, 一种是采用 SEM 动态跳峰方式测定, 另一种是利用 4 个离子计数器(IC)半动态方式测定, 离子计数器的增益校正是利用 Os 的标准样品获得稳定的 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 信号, 将每个离子计数器获得 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 信号与以 SEM 的信号为基准进行归一化。10 pg Os 溶液标样在 SEM 上获得的 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$ 的大致离子流强度在 20000~40000 计数之间。

本研究采用同位素稀释法, 一次性获得 Os 同位素比值和含量, 分析结果脱机处理。首先采用逐级剥氧法以等概率模型进行氧校正, 然后通过计算扣除稀释剂对样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值的贡献。图 1 是利用 TIMS 对 10~60 pg 的 JMC Os 标样的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 测定结果, 测定结果与参考值在误差范围内完全吻合^[28]。

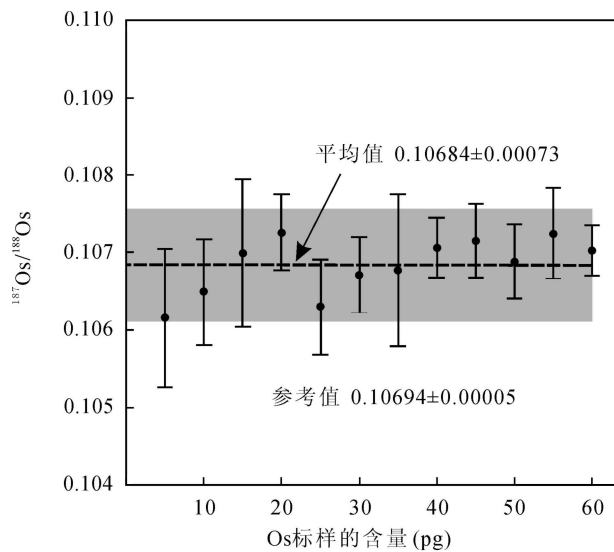


图 1 热电离质谱测定 pg 级 Os 标准溶液中 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值结果

Fig.1 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotope ratio of Os standard solution in pictogram level measurement by NTIMS

2.3 同位素稀释电感耦合等离子体质谱法 (ID-ICPMS)测定 PGEs 和 Re 含量

本研究采用同位素稀释电感耦合等离子体质谱

法(ID-ICPMS)测定 PGEs(Pt、Pd、Ru 和 Ir)和 Re 含量, 由于 Rh 是单同位素元素, 不能采用同位素稀释法测定, 因此本研究中没有测定该元素。监测的质量数和主要的干扰元素见表 1, 具体包括: ^{58}Ni 、 ^{63}Cu 、 ^{64}Zn 、 ^{88}Sr 、 ^{89}Y 、 ^{90}Zr 、 ^{95}Mo 、 ^{99}Ru 、 ^{100}Ru 、 ^{101}Ru 、 ^{105}Pd 、 ^{106}Pd 、 ^{108}Pd 、 ^{111}Cd 、 ^{180}Hf 、 ^{184}W 、 ^{185}Re 、 ^{187}Re 、 ^{189}Os 、 ^{191}Ir 、 ^{193}Ir 、 ^{194}Pt 和 ^{195}Pt 。通过监控 ^{111}Cd 和 ^{189}Os 来分别校正 ^{108}Cd 和 ^{187}Os 对 ^{108}Pd 和 ^{187}Re 的同质异位素干扰贡献。测定采用峰扫描模式, 每个质量数的积分时间是 2 s, 每个样品采集 12 组数据。仪器的质量分馏校正采用 PGEs 标准溶液外部校正, 通常在每测定 3 个样品后, 测 1 次 PGEs 标样来监控仪器质量分馏变化, 仪器的质量分馏变化小于 3%。

表 1 PGEs 在 ICP-MS 测定中的同位素干扰
Table 1 Isobaric interferences on PGE isotopes in ICP-MS measurement

质量数	元素 (自然界丰度, %)	同质异位 数干扰	多原子干扰
99	^{99}Ru (12.76)		$^{64}\text{Ni}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{62}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$
100	^{100}Ru (12.60)	^{100}Mo (9.63)	$^{84}\text{Sr}^{16}\text{O}$
101	^{101}Ru (17.06)		$^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{64}\text{Ni}^{37}\text{Cl}$
105	^{105}Pd (22.33)		$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ 、 $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$
106	^{106}Pd (27.33)	^{106}Cd (1.25)	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}$
108	^{108}Pd (26.46)	^{108}Cd (0.89)	$^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ 、 $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$
111	^{111}Cd (12.80)		$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$
180	^{180}Hf (35.08)		$^{164}\text{Dy}^{16}\text{O}$ 、 $^{164}\text{Er}^{16}\text{O}$
185	^{185}Re (37.40)		$^{185}\text{Tm}^{16}\text{O}$
187	^{187}Re (63.60)	^{187}Os (1.96)	$^{171}\text{Yb}^{16}\text{O}$
189	^{189}Os (16.15)		$^{173}\text{Yb}^{16}\text{O}$
191	^{191}Ir (37.30)		$^{175}\text{Lu}^{16}\text{O}$
193	^{193}Ir (62.70)		$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$
194	^{194}Pt (32.97)		$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$
195	^{195}Pt (33.83)		$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$

3 结果和讨论

3.1 阳离子交换树脂分离 PGEs (Pt、Pd、Ru 和 Ir) 和 Re

样品中的 PGEs 和 Re 经过逆王水溶解后, 通常是以阴离子形式存在(如氯络合物和 ReO_4^-), 因此在稀的盐酸介质中(0.1~1 mol/L), 可以利用阳离子和阴离子交换树脂进行 PGEs 的分离和富集^[10-12,21]。其中阳离子交换树脂柱会使溶液中这些 PGEs 通过, 而绝大部分基体及干扰阳离子被吸附在交换树脂上; 相反, 阴离子交换树脂会使这些 PGEs 富集在树脂上,

而其他基体阳离子直接通过交换柱,其优势是适合分离和富集较大样品。但是由于PGEs的氯络合阴离子在阴离子树脂上的吸附能力不同,并且同一元素不同价态的吸附能力也不同(如 IrCl_6^{2-} 和 IrCl_4^-),吸附能力强的PGEs很难从树脂上洗脱下来,因此该方法流程复杂而且回收率低^[29-31]。与阴离子交换树脂法相比,阳离子交换树脂方法的回收率很高(>90%),而且流程简单,缺点是由于树脂的吸附容量有限,因此对样品量有所限制。前人研究表明,在0.5~0.6 mol/L HCl条件下,37 mL树脂吸附容量对应不超过1 g的样品中除Si外的基体元素量^[10]。但是,在0.1 mol/L HCl条件下,由于一些基体阳离子(如Ni、Cu、Zn和Cd等)在树脂上的吸附效率显著提高,30 mL树脂可对应约2 g的样品中除Si外的基体元素量^[21]。

图2是分别用0.5 mol/L和0.1 mol/L HCl淋洗PGEs(Pt、Pd、Ru和Ir)和Re的洗脱曲线。如图所示,当用0.5 mol/L HCl作为洗脱液时,只需30 mL的该洗脱液就可以使98%以上的PGEs(Pt、Pd、Ru和Ir)和Re洗脱下来。与0.5 mol/L HCl相比,当采用0.1 mol/L HCl作为洗脱液时,PGEs(Pt、Pd、Ru和Ir)和Re在阳离子柱上的滞留时间增长,淋出速度变慢,收集前30 mL的洗脱液中Pt、Pd和Re的回收率与用0.5 mol/L HCl的相当,但是Ru和Ir的回收率降低了约10%。这可能是由于在低浓度的HCl介质中,Ru和Ir发生水解反应而形成 $\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ 和

$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3$ 等形态造成的^[29,31]。在本研究中,对于样品量大于3 g的样品,可以采用0.1 mol/L HCl作为洗脱液,虽然Ru和Ir的回收率有所降低,但是可以将主要的基体阳离子分离。同时由于采用了同位素稀释法测定PGEs和Re的含量,不需要100%的回收率,因此只收集前30 mL的淋洗液就可以满足测试需要。

3.2 BPHA 螯合树脂分离干扰元素 Zr、Hf、Mo 和 W

阳离子交换树脂分离后的样品溶液中会含有Zr、Hf、Mo和W这些干扰元素,对于低含量的PGEs的测定来说会有较大的干扰,如 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}$ 和 $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 对 ^{108}Pd 的干扰(其中 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 对 ^{111}Cd 的干扰间接地对 ^{108}Pd 形成干扰),以及 $^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}$ 、 $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ 对 ^{193}Ir 和 ^{195}Pt 的干扰,这些干扰元素的氧化物产率较高(如 $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}>1\%$),虽然干扰可以通过计算扣除,但仍然会带来较大误差。另外对于Mo/Ru和W/Re含量比非常高的样品来说, ^{100}Mo 和 ^{184}W 的同位素会对邻近的 ^{101}Ru 和 ^{185}Re 的同位素产生强峰拖尾干扰^[21],因此最好的办法就是将这些干扰元素去除。

Shinotsuka *et al.*^[21]利用N-苯甲酰基苯基羟胺(又称“钽试剂”,缩写为BPHA)的氯仿溶液萃取法将PGEs+Re与Zr、Hf、Mo和W进行了分离。BPHA是一种有机螯合剂,易溶于氯仿中,它可以选择性地与元素周期表中的IVB、VB和VIB族元素发生螯

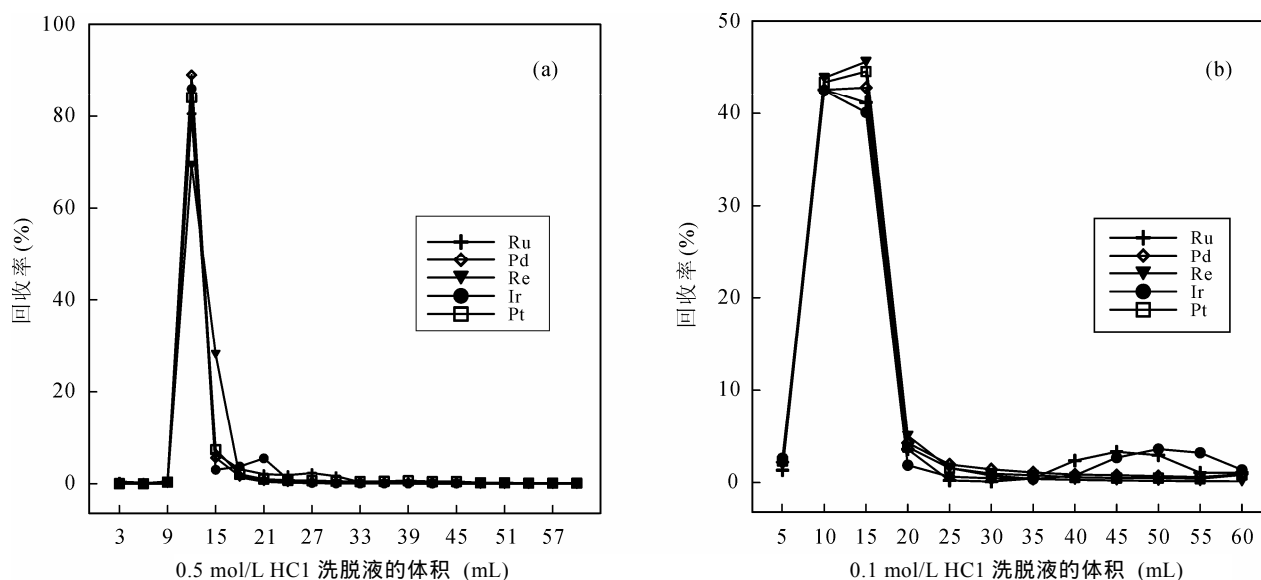


图2 分别利用0.5 mol/L (a)和0.1 mol/L (b) HCl淋洗AG 50W-X8阳离子树脂上PGEs(Pt、Pd、Ru和Ir)和Re的洗脱曲线

Fig.2 Elution profiles for PGEs (Pt, Pd, Ru, Ir) and Re from a AG 50W-X8 cation resin using 0.5 mol/L (a) and 0.1 mol/L HCl (b) as eluted solution, respectively

合反应, 在一定的酸度下, BPHA 与 Zr、Hf、Mo 和 W 等元素形成非常稳定的螯合物而进入氯仿有机相中, 而 PGEs 以及 Re 不与其发生螯合反应而保留在水相中, 以达到分离的目的^[32-34]。但是, 笔者通过实验发现, 这种方法不够稳定, 有时需要多次萃取才能达到分离要求, 导致回收率低而且费时, 而且氯仿易挥发并具有毒性。因此, 本研究在该方法的基础上改进了采用 BPHA 分离干扰元素的新方法, 将 BPHA 吸附在 Amberchrom CG-71 树脂上, 制备成 BPHA 螯合树脂来分离 Zr、Hf、Mo 和 W 等干扰元素。Amberchrom CG-71 是一种大孔结构的高分子吸附树脂, 它具有大的比表面积, 可以通过化学吸附含 π 键的有机物。BPHA 相对分子结构较小, 具有光和热稳定性, 而且含有 π 键, 因此可以利用 Amberchrom CG-71 树脂吸附 BPHA 制备成螯合树脂。

在本研究中, 实验了 PGEs+Re 以及干扰元素 Zr、Hf、Mo 和 W 在该树脂吸附情况。首先将 1 mL 含有 50 ng 的 Zr、Hf、Mo 和 W 以及 10 ng 的 Pt、Pd、Ru、Ir 和 Re 混合溶液通过该分离树脂, 然后用 5 mL 3 mol/L HCl 溶液淋洗树脂(图 3)。实验研究发现, PGEs+Re 不会被 BPHA 螯合树脂所吸附, 其中用 1 mL 的 3 mol/L HCl 洗脱液就可以将 90% 以上的 PGEs 洗脱下来; Re 的淋出速度较慢, 用 5 mL 就可以完全将 Re 洗脱下来。Zr、Hf、Mo 和 W 这些干扰元素则几乎 100% 地被吸附在该树脂上(表 2)。最后分别用 10 mL 5 mol/L 的 HF 和 10 mL Mili-Q 水将吸附在树脂上的这些干扰元素洗脱下来。该方法与 BPHA 溶剂萃取方法相比具有操作简便、分离效率高以及树脂可以重复使用等优点。

3.3 岩石标样的 PGEs 含量和 Re-Os 同位素分析结果

按照上述建立的分析流程, 我们测定了玄武岩(BHVO-2)和橄榄岩(WPR-1)国际岩石标样的 PGEs 含量和 Re-Os 同位素组成, 结果对照见表 3, 该测定结果与前人报道的数据结果基本吻合^[20,21,34,36]。多次测定 BHVO-2 样品中的 Re、Pd、Os 和 Ru 含量的外部精度变化范围为 3%~16% (RSD, 相对标准偏差), Pt 和 Ir 则在 25% 以内; WPR-1 样品中 PGEs 和 Re 的含量较高, 多次测定的外部精度均优于 15%, 外部精度偏大的一个因素可能是由于“块金效应”的影响^[23,35]。虽然测定结果的外部精度偏大, 但是这些测定结果与球粒陨石标准化后的分布模式很相似(图 4), 对于地质解释的影响很小。Meisel *et al.*^[35]

报道了 BHVO-2 标样的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值结果, 由于是利用 ICP-MS 测定, 所以测定结果的外部重现性很差, 4 次测定结果分别为 0.123、0.599、0.217 和 0.154。本实验的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值测定结果为 0.1517, 外部重现性优于 0.5%; WPR-1 的 Re-Os 同位素测定结果与储著银等^[20]报道的数据吻合很好。

3.4 Re-Os 同位素及 PGEs 全流程空白

全流程空白的分析方法同样样品一样, 采用同位素稀释法测定, 多次测定的结果显示, Re 的全流程空白为(11±1) pg, Os 为(3±1) pg, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.256 \pm 0.034$; Pt、Pd、Ru 和 Ir 的全流程空白分别为(7±3) pg、(2±1) pg、(3±1) pg 和(7±2) pg。

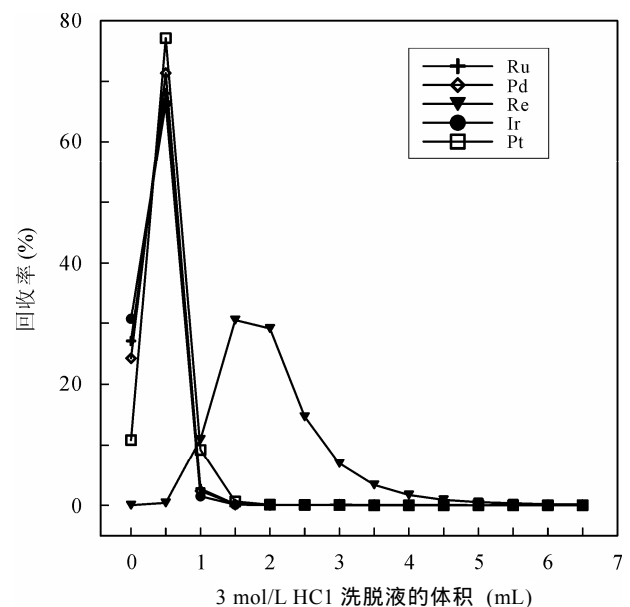


图 3 用 3 mol/L HCl 淋洗“BPHA”螯合树脂上 PGEs (Pt、Pd、Ru 和 Ir) 和 Re 的洗脱曲线

Fig.3 Elution profiles for PGEs (Pt, Pd, Ru, Ir) and Re from a “BPHA” chelated resin using 3 mol/L HCl as eluted solution

表 2 铂族元素(Pt、Pd、Ru、Ir)和 Re 以及干扰元素(Mo、W、Zr、Hf)在“BPHA”螯合树脂上的回收率

Table 2 Recoveries of PGEs (Pt, Pd, Ru and Ir), Re and interference elements (Mo, W, Zr and Hf) from a “BPHA” chelated resin

元素	BPHA 柱分离前 (ng)	BPHA 柱分离后 (ng)	回收率 (%)
Ru	10	9.85	98.5
Pd	10	9.85	98.5
Re	10	9.91	99.1
Ir	10	9.88	98.8
Pt	10	9.81	98.1
Mo	50	0.003	0.006
Zr	50	0.002	0.004
Hf	50	0.001	0.002
W	50	0.001	0.002

表3 BHVO-2和WPR-1国际岩石标样的测定结果(ng/g)

Table 3 Analytical results (ng/g) of BHVO-2 and WPR-1 certified reference materials

样号	Pt	Pd	Re	Os	Ru	Ir	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}\pm 2$	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}\pm 2$
BHVO-2	7.18	2.96	0.57	0.076	0.18	0.064	0.15234±0.00058	36.4±0.5
BHVO-2	11.40	2.72	0.56	0.069	0.14	0.072	0.1521±0.0010	38.9±0.7
BHVO-2	9.50	2.88	0.56	0.091	0.14	0.069	0.1515±0.0015	29.5±0.5
BHVO-2	8.51	3.46	0.53	0.084	0.12	0.047	0.15229±0.00084	30±2
BHVO-2	6.22	3.68	0.53	0.093	0.12	0.046	0.15034±0.00086	28±1
平均值	8.56	3.14	0.55	0.083	0.14	0.060	0.15171±0.00074	33±4
RSD (%)	24	13	3	13	16	21		
Meseil <i>et al.</i> ^[35]	10.1	2.94	0.543	0.101	0.129	0.058		
Shinotsuka <i>et al.</i> ^[21]	7.39	2.99	0.523	0.115	0.123	0.071		
WPR-1	255	239	11.0	15.20	22.7	12.8	0.14496±0.00014	3.5±0.8
WPR-1	293	255	10.7	19.62	21.8	13.0	0.14454±0.00027	2.6±0.4
WPR-1	315	245	11.7	16.23	23.3	15.7	0.14455±0.00070	3.5±0.3
WPR-1	3135	280	10.1	17.83	24.1	16.3	0.14571±0.00045	2.7±0.2
WPR-1	3025	260	10.0	17.02	22.8	18.1	0.14400±0.00048	2.8±0.1
平均值	296	256	10.7	17.18	23.0	15.2	0.14475±0.00057	3.0±0.4
RSD(%)	8	6	6	10	4	15		
Meseil <i>et al.</i> ^[36]	298	258	10.8	18.6	22.8	16.7		
储著银等 ^[20]			10.62	16.52			0.14479±0.00026	3.11

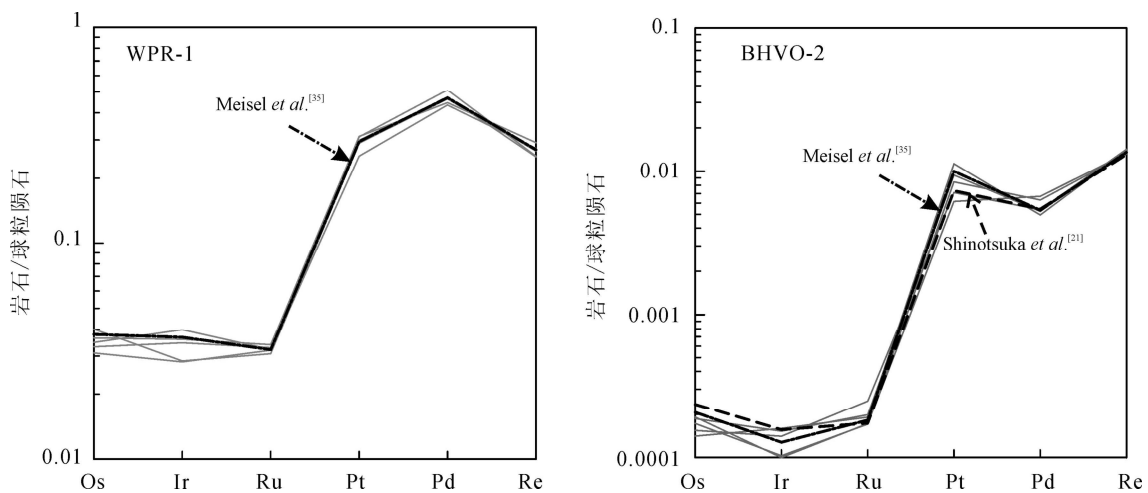


图4 国际岩石标样BHVO-2和WPR-1多次测定结果的PGE球粒陨石标准化模式图

Fig.4 CI-normalized PGE patterns of BHVO-2 and WPR-1, respectively (The concentrations of CI chondrites are from McDonough *et al.*^[37])

4 结论

本文报道的实验方法可以成功地从一次溶样后的样品溶液中分离出Os和其他PGEs以及Re,同时采用阳离子交换树脂结合自制的BPHA螯合树脂可以有效地去除测定中的干扰元素。利用本方法测定的玄武岩和橄榄岩标样中PGEs和Re的含量以及Os同位素组成与文献报道结果相吻合。

感谢中国科学院广州地球化学研究所徐义刚研

究员、孙亚莉研究员、任钟元研究员和彭头平副研究员对本研究工作的支持;日本国家海洋科学与技术中心(JAMSTEC)的Suzuki博士提供了钌同位素稀释剂;中国地质大学(武汉)刘文贵教授在TIMS测定方法上给予了大力的技术支持和指导;中国科学院广州地球化学研究所同位素实验室同事王桂琴、刘颖、马金龙和曾文等参与和协助了实验工作;国家海洋局第二海洋研究所的董彦辉博士对本文的初稿提出了很多建设性意见;中国科学院地质与地球物理研究所储著银博士和另一审稿人对本文提出了宝贵意见,在此一并表示感谢!

参考文献(References):

- [1] Barnes S-J, Naldrett A J, Gorton M P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas [J]. Chem Geol, 1985, 53(3/4): 303-323.
- [2] Rehkämper M, Halliday A N, Barfod D, Fitton G J, Dawson J B. Platinum-group element abundance patterns in different mantle environments [J]. Science, 1997, 278(5343): 1595-1598.
- [3] Roy-Barman M, Wasserburg G J, Papanastassiou D A, Chaussidon M. Osmium isotopic compositions and Re-Os concentrations in sulfide globules from basaltic glasses [J]. Earth Planet Sci Lett, 1998, 154(1-4): 331-347.
- [4] Zhou M-F, Sun M, Keays R R, Kerrich R W. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: A case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(4): 677-688.
- [5] Lorand J-P, Schmidt G, Palme H, Kratz K-L. Highly siderophile element geochemistry of the Earth's mantle: New data for the Lanzo (Italy) and Ronda (Spain) orogenic peridotite bodies [J]. Lithos, 2000, 53(2): 149-164.
- [6] Smoliar M I, Walker R J, Morgan J W. Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites [J]. Science, 1996, 271(5252): 1099-1102.
- [7] Walker R J, Morgan J W, Horan M F. Osmium-187 enrichments in some plumes: Evidence for core-mantle interaction? [J]. Science, 1995, 269(5225): 819-822.
- [8] Walker R J, Morgan J W, Beary E, Smoliar M I, Czamanske G K, Horan M F. Applications of the ^{190}Pt - ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1997, 61(22): 4799-4807.
- [9] Shirey S B, Walker R J. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry [J]. Annu Rev Earth Planet Sci, 1998, 26: 423-500.
- [10] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography [J]. Chem Geol, 1997, 143(1/2): 27-42.
- [11] Ely J C, Neal C R, O'Neill J A Jr, Jain J C. Quantifying the platinum group elements (PGEs) and gold in geological samples using cation exchange pretreatment and ultrasonic nebulization inductively coupled plasma-mass spectrometry (USN-ICP-MS) [J]. Chem Geol, 1999, 157(3/4): 219-234.
- [12] Pearson D G, Woodland S J. Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS [J]. Chem Geol, 2000, 165(1/2): 87-107.
- [13] 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 小镜试金铂族元素富集方法[J]. 分析化学, 2000, 28(8): 1010-1012.
Sun Ya-li, Sun Min, Gong Ai-hua. Pre-concentration of Platinum Group Elements with About 2.5 g Nickel Sulfide Button [J]. Chinese J Anal Chem, 2000, 28(8): 1010-1012 (in Chinese with English abstract).
- [14] 杨竞红, 蒋少涌, Brubmann G. 岩石样品中低含量铂族元素和钨同位素比值的高精度测量方法[J]. 岩石学报, 2001, 17(2): 325-331.
Yang Jing-hong, Jiang Shao-yong, Brubmann G. Precise determination of the platinum-group elements and Os isotopic ratios in low-level rock samples [J]. Acta Petrol Sinica, 2001, 17(2): 325-331 (in Chinese with English abstract).
- [15] Meisel T, Moser J, Fellner N, Wegscheider W, Schoenberg R. Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion [J]. Analyst, 2001, 126(3): 322-328.
- [16] Qi L, Gregoire D C, Zhou M-F, Malpas J. Determination of Pt, Pd, Ru and Ir in geological samples by ID-ICP-MS using sodium peroxide fusion and Te co-precipitation [J]. Geochem J, 2003, 37(5): 557-565.
- [17] Qi L, Zhou M-F, Wang Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS [J]. J Anal Atom Spectrom, 2004, 19(10): 1335-1339.
- [18] 漆亮, 周美夫, 严再飞, 皮道会, 胡静. 改进的卡洛斯管溶样等离子体质谱法测定地质样品中低含量铂族元素及铼的含量[J]. 地球化学, 2006, 35(6): 667-674.
Qi Liang, Zhou Mei-fu, Yan Zai-fei, Pi Dao-hui, Hu Jing. An improved Carius tube technique for digesting geological samples in the determination of PGEs and Re by ICP-MS [J]. Geochimica, 2006, 35(6): 667-674 (in Chinese with English abstract).
- [19] 李杰, 梁细荣, 董彦辉, 涂湘林, 许继峰. 利用多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)测定镁铁-超镁铁质岩石中的铼-钨同位素组成[J]. 地球化学, 2007, 36(2): 153-160.
Li Jie, Liang Xi-rong, Dong Yan-hui, Tu Xiang-lin, Xu Ji-feng. Measurements of Re-Os isotopic composition in mafic-ultramafic rocks by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) [J]. Geochimica, 2007, 36(2): 153-160 (in Chinese with English abstract).

- [20] 储著银, 陈福坤, 王伟, 谢烈文, 杨岳衡. 微量地质样品铼含量及其同位素组成的高精度测定方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 431-435.
Chu Zhu-yin, Chen Fu-kun, Wang Wei, Xie Lie-wen, Yang Yue-heng. High-precision measurement for the concentration and isotopic composition of rhenium and osmium in micro-amount of geological samples [J]. Rock Mineral Anal, 2007, 26(6): 431-435 (in Chinese with English abstract).
- [21] Shinotsuka K, Suzuki K. Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium in rock samples using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry after cation exchange separation followed by solvent extraction [J]. Anal Chim Acta, 2007, 603(2): 129-139.
- [22] Qi L, Zhou M-F. Determination of platinum-group elements in OPY-1: Comparison of results using different digestion techniques [J]. Geostand Geoanal Res, 2008, 32(3): 377-387.
- [23] Hall G E M, Pelchat J C. Analysis of geological materials for gold, platinum and palladium at low ppb levels by fire assay-ICP mass spectrometry [J]. Chem Geol, 1994, 115(1/2): 61-72.
- [24] Shirey S B, Walker R J. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis [J]. Anal Chem, 1995, 67(13): 2136-2141.
- [25] Völkening J, Walczyk T, Heumann K G. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry [J]. Int J Mass Spect Ion Process, 1991, 105(2): 147-159.
- [26] Creaser R A, Papanastassiou D A, Wasserburg G J. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55(1): 397-401.
- [27] Suzuki K, Miyata Y, Kanazawa N. Precise Re isotope ratio measurements by negative thermal ionization mass spectrometry (NTI-MS) using total evaporation technique [J]. Int J Mass Spect, 2004, 235(1): 97-101.
- [28] Li J, Liang X R, Xu J F, Suzuki K, Dong Y H. Simplified technique for the measurements of Re-Os isotope by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) [J]. Geochem J, 2010, 44(1): 73-80.
- [29] Enzweiler J, Potts P J. The separation of platinum, palladium and gold from silicate rocks by the anion exchange separation of chloro complexes after a sodium peroxide fusion: An investigation of low recoveries [J]. Talanta, 1995, 42(10): 1411-1418.
- [30] Jarvis I, Totland M M, Jarvis K E. Assessment of Dowex 1-X8-based anion-exchange procedures for the separation and determination of ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum and gold in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analyst, 1997, 122(1): 19-26.
- [31] Rehkämper M, Halliday A N. Development and application of new ion-exchange techniques for the separation of the platinum group and other siderophile elements from geological samples [J]. Talanta, 1997, 44(4): 663-672.
- [32] Caletka R, Krivan V. Extraction of molybdenum and tungsten with various reagents [J]. Fresen Z Anal Chem, 1989, 332(8): 866-873.
- [33] Yang X J, Pin C. Determination of niobium, tantalum, zirconium and hafnium in geological materials by extraction chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2002, 458(2): 375-386.
- [34] Li J, Zhong L F, Tu X L, Liang X R, Xu J F. Determination of rhenium content in molybdenite by ICP-MS after separation of the major matrix by solvent extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine [J]. Talanta, 2010, 81(3): 954-958.
- [35] Meisel T, Moser J. Platinum-group element and rhenium concentrations in low abundance reference materials [J]. Geostand Geoanal Res, 2004, 28(2): 233-250.
- [36] Meisel T, Moser J. Reference materials for geochemical PGE analysis: New analytical data for Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt and Re by isotope dilution ICP-MS in 11 geological reference materials [J]. Chem Geol, 2004, 208(1-4): 319-338.
- [37] McDonough W F, Sun S-s. The composition of the Earth [J]. Chem Geol, 1995, 120(3/4): 223-253.